

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13817

研究課題名(和文)透明フレキシブル赤外線センサの創出

研究課題名(英文) Fabrication and Characterization of the Transparent Pyroelectric Infrared Sensor Using Organic Ferroelectric Thin Film

研究代表者

石田 謙司 (Ishida, Kenji)

神戸大学・工学研究科・教授

研究者番号：20303860

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：鉛フリーかつ透明な有機強誘電体 P(VDF/TrFE)と透明電極ITOとを組み合わせることで、可視光に対する透過性を有しながらも赤外線に応答する透明赤外線センサ素子の作製および高感度化を試みた。基板材を排除した焦電体自立膜では、センサ素子の熱容量化に伴ってセンサ感度が向上することを明らかとした。センサ感度の赤外線波長依存性、ITO膜厚依存性の解明に取り組み、ITO/P(VDF/TrFE)/ITOの構造最適化指針を得た。

研究成果の概要(英文)：Transparent pyroelectric organic infrared sensors were fabricated and characterized the device structure for high voltage sensitivity. Transparent device ; ITO/P(VDF/TrFE)/ITO could be operated as pyroelectric infrared sensor. By using Free-standing P(VDF/TrFE) thin films as pyroelectric layer, the voltage sensitivity increased, because of the lower heat capacity. In addition, with increasing ITO film thickness, the voltage sensitivity increased owing to improvement of absorption of infrared radiation.

研究分野：有機強誘電体

キーワード：焦電型赤外線センサ 有機強誘電体 透明センサ

1. 研究開始当初の背景

透明な基板、機能層、電極にて構成される目に見えない光電子デバイスは、可視光領域(約 380~780nm)の視覚情報を損なうことなく機能提供する。例えば透明半導体 TFT は液晶/EL ディスプレイの開口率を高め高輝度化を可能とし、車フロントガラスやメガネへの情報表示など既成概念をこえた新たな応用市場が模索されている。将来の医療応用や安全安心、省エネ、環境分野における新規応用を考慮すると、可視光域の RGB 画像のみならず熱情報の同時測定が不可欠である。人体からは視覚刺激のない赤外線(約 5~15 μm)が熱放射されており、人感センサはこの微弱な放射赤外線を検出して人存在や身体動きを情報化している。RGB 光と人体放射赤外線の同時検出可能となれば、例えば車やショーウィンドウでの人間行動パターン検出(居眠り防止, 防犯, 人流管理)、発熱部位診断、情報家電の新入力端末などへ応用が可能となろう。そこで本研究では「インビジブルな有機人感センサの開発」に取り組むこととした。

2. 研究の目的

本研究では、透明かつ鉛フリーである有機強誘電体を焦電層に適用することで、可視光透過率を有しながらも赤外線に応答する透明赤外線センサ素子の作製を試みた。また、焦電センサの感度は赤外線受光時の焦電層の温度変化量に依存するため、高感度化に向けて熱浴となりうる基板材を排除した焦電性ポリマー自立膜の作製に取り組み、低熱容量化に伴うセンサ高感度化を目指した。

3. 研究の方法

(3-1) ITO 薄膜の作製

透明電極材料として ITO(酸化インジウムスズ)を用いた。石英基板上に ITO 薄膜を作製し、ITO 基礎特性として可視光透過スペクトル、赤外線吸収スペクトル、導電性の評価を行った。ITO スパッタリングの基本条件は、真空度: $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、パワー: 80W とした。スパッタ時間を調整することで ITO 膜厚を約 100~500nm で制御した。

(3-2) 透明赤外線センサ素子作製

有機強誘電体としてフッ化ビニリデン三フッ化エチレン・ランダム共重合体: P(VDF/TrFE)を用いた。スピコート法により ITO 電極をパターンニングした基板上に P(VDF/TrFE) 薄膜を作製した。基板表面から剥離することで P(VDF/TrFE) 自立膜の作製も行った。結晶化促進のため、窒素雰囲気下で約 1 時間程度のアニール処理 (130 $^{\circ}\text{C}$) を行った。下部/上部電極として ITO を成膜し、透明な有機赤外線センサ素子 ITO/P(VDF/TrFE)/ITO とした。図 1 に作製した有機赤外線センサー自立膜素子の写真と外観図を示す。またリファレンスとして polyethylenephthalate (PEN) フィルム (25

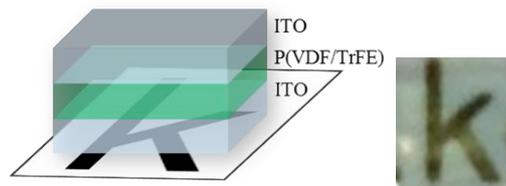


図 1. 透明な有機赤外線センサ素子外観

μm 厚) 上にも同様手順にて素子を作製した。作製した素子の可視光透過スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルを測定し、透明素子の赤外線センサ駆動に向けた基礎評価を行った。また素子には三角波交流電圧を印加して分極反転処理を行った。続いて、黒体輻射炉から放射される赤外光(中心波長 3.75 μm)をチョッパーにより任意周波数に変調しながら素子に入射し、出力された焦電信号を検出することでセンサ感度の周波数特性を評価した。また、赤外分光器を用いることで、センサ感度の波長分散特性を評価し、透明赤外線センサの光学特性と電気特性の相関について検討した。

4. 研究成果

(4-1) ITO 薄膜の構造と可視光透過率

ITO 薄膜の X 線回折測定、電子顕微鏡(SEM)および原子間力顕微鏡(AFM) 観察を行った。その結果、作製した ITO 薄膜は均質な非晶質膜であり、表面粗さが小さく平坦な薄膜(自乗平均粗さ 9.5nm)であることが示唆された。ITO 薄膜(120nm)の可視光平均透過率は 88% であり、400nm 付近に弱い吸収ピークが存在することからわずかに黄色を呈しているが、目視観察において十分に透明な膜であった。また四端子法により測定した ITO 薄膜の抵抗率は $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となり、ITO スパッタ膜として妥当な値が得られた。数 100 $^{\circ}\text{C}$ での焼成による低抵抗化が可能であるが、有機膜への悪影響を考え、未焼成のまま用いた。

(4-2) 透明赤外線センサの可視光透過率

図 2 には P(VDF/TrFE) と ITO 薄膜および透明素子 ITO/P(VDF/TrFE)/ITO の可視光透過スペクトルを示す。可視光域において 60~80%

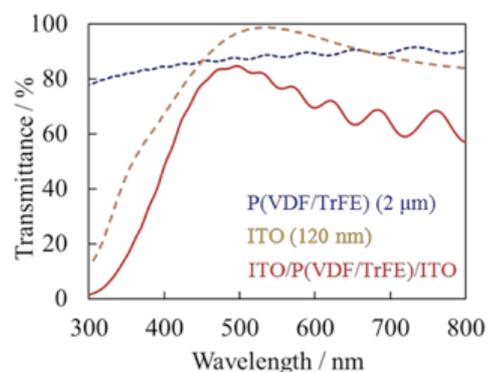


図 2. ITO/P(VDF/TrFE)/ITO 素子の可視光透過スペクトル

の透過率を示しており、目視レベルで透明なセンサ素子を作製することができた。ITO/P(VDF/TrFE)/ITO の透過スペクトルは、P(VDF/TrFE)の透過率と ITO の透過率を掛け合わせたスペクトル形状になっていることが分かる。また、今回はデバイスにおいて明瞭な干渉が観測されたため PVDF の屈折率 ($n=1.415$) を用いて P(VDF/TrFE) の光学膜厚を概算した所、 $2.2\mu\text{m}$ となり、段差計での実測値と同等の値が得られた。

(4-3) 赤外線吸収率

フーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) を用いて反射率 R および透過率 T を測定し、赤外線吸収率 A を $A[\%]=100-R-T$ より算出した。自立膜を用いた透明素子においても赤外光に対して吸収をもつことが確認され、赤外光による駆動が期待された。ここで人体が発するとされる赤外線の波長域 ($5\sim 15\mu\text{m}$) の赤外光に対する平均吸収率は 53%であった。

(4-4) 分極反転処理

作製した素子に $5\sim 160\text{V}$ 、 10Hz の三角波電圧を複数回印加することで分極処理を行った。図 3 に ITO/P(VDF/TrFE)/ITO の J-E スイッチングカーブと D-E ヒステリシスカーブを示す。抗電界 64MV/m において明瞭な分極反転電流ピークが観測され、ITO 電極における P(VDF/TrFE) の強誘電性発現を確認した。スパッタリングによる ITO 成膜時の P(VDF/TrFE) 膜へのダメージが懸念されたが、強誘電性の低下はみられず、ITO 蒸着前後の P(VDF/TrFE) の赤外吸収スペクトルからも、強誘電性の β 結晶相の支配的な形成が示された。本研究では残留分極量を 70mC/m^2 に統一して相互比較を行った。

(4-5) 焦電応答特性

自作の赤外線センサ特性評価装置を用いて、焦電応答特性の評価を行った。黒体炉から出射した赤外光をチョッピングしながら素子に入射し、その際に発生する焦電電流、電圧を測定した。図 3 に赤外光を 0.2Hz でチョッピングしながら透明素子に照射した際に発生する焦電応答電圧波形を示す。縦軸は出力電圧 [V]、横軸は時間 [sec] である。赤外線の ON/OFF に伴う出力電圧が明瞭に観察され、透明素子 ITO/P(VDF/TrFE)/ITO の焦電型赤外線センサとしての駆動を確認した。自立膜では、出力電圧値が増加し、高感度化している。また赤外線 ON/OFF 時に、出力電圧は急激に立ち上がることから微分応答していることが分かる。

透明赤外線センサ素子におけるセンサ出力電圧感度の周波数依存性は、低周波側で出力感度が大きく、高周波側になるに従ってある周波数から感度減少を示す、典型的なローパス特性を示した。PEN 基板上に作製したセンサ素子と自立膜の出力電圧を比較すると、自立膜の方が明らかに出力電圧が大きい傾

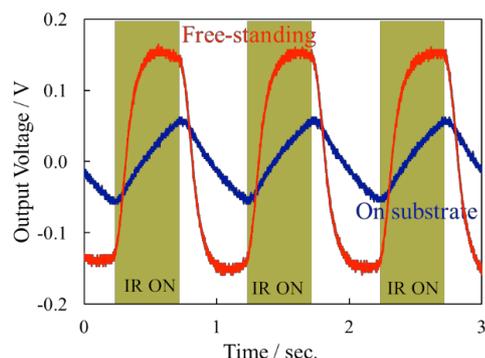


図 3 透明センサの焦電電圧波形 (1Hz)

向を示す。チョッピング周波数 1Hz におけるセンサ出力電圧感度は、PEN 基板上の透明センサ素子では約 200V/W 程度であるのに対して、自立膜透明赤外線センサ素子では 700V/W 以上の値が観測され、3~4 倍の感度向上が確認された。自立膜センサにおいて高感度化された原因は、素子構造から基板材を取り除き、素子の低熱容量化したことにあると考えられる。低熱容量化により赤外光入射時の焦電層の温度変動が容易となり、焦電電流が増大したと考察される。

(4-6) 波長分散特性

焦電電圧感度についてより詳しく検討するため、焦電電圧感度の波長分散特性を評価した。光源から出射された赤外光をバンドパスフィルターと回折格子を用いて分光し、任意波長の赤外光をセンサ素子に入射することによって、各波長 ($1\sim 15\mu\text{m}$) に対する出力電圧感度を測定した。センサ電圧感度の波長依存性を正確に評価するため、素子の実効的な赤外線吸収量 (素子の赤外線吸収率 \times 光源の放射光強度スペクトル) と併せて考察を行った所、透明素子の赤外線吸収スペクトル概形と出力電圧感度の周波数依存性のデータは、概ね一致しており、赤外線吸収特性がセンサ信号強度に大きく影響することが分かった。作製した透明素子は、可視光を透過するが赤外光域に吸収をもつため、赤外線センサとしての駆動に成功したといえる。

(4-7) ITO 電極厚膜化

電圧感度波長分散特性から、焦電センサの感度は赤外線の吸収率に大きく依存することが分かった。そこで上部・下部 ITO 電極を厚膜化することにより、ITO 膜自体の赤外線吸収率の向上を図り、それに伴う透明赤外線センサ素子の電圧感度の向上を試みた。ITO 蒸着時間を 10min 、 20min 、 30min と変えることで、上部/下部 ITO 電極厚みを 120nm 、 240nm 、 420nm とした素子を作製した。いずれの素子も残留分極量 70mC/m^2 となるよう三角波交流電圧を印加し、分極反転処理を行った。その際、ITO 電極の厚みの違いによる分極反転挙動の差異は観測されず、いずれの素子も良好な強誘電特性を示した。

特に ITO 厚み 420nm の時、900V/W 以上の出力電圧を観測でき、市販センサレベルの動作が可能であることが分かった。ITO 電極の厚膜化に伴い赤外線吸収率が増加し、電圧感度が向上したと考えられる。しかし一方で、ITO 電極の厚膜化に伴い素子全体の剛直性が増し、ITO 厚み 420nm の素子は、測定後に素子破壊が生じた。電極厚膜化による高感度と素子の柔軟性がトレードオフの関係にあり、本実験は ITO 膜厚は 240nm が最適であると結論付けた。

(4-8) 雑音特性

FFT アナライザを用いて、測定周波数 0~200Hz における有機赤外線センサ素子の雑音特性評価を行った。基板上に作製した素子に比べ、自立膜を用いたセンサでは雑音増加が確認された。特に低周波数域での増加がみられている。雑音には、熱雑音(ジョンソンノイズ)、周囲の熱放射による温度ノイズ、電源(60Hz、その倍音)による電源ノイズ、P(VDF/TrFE)の圧電ノイズなど様々なものが想定されるが、今回は素子基板が排除されることによって素子全体としての剛性が低下し、環境振動流入による圧電性雑音の増加であると考えた。ITO のスパッタリング後に、ITO と P(VDF/TrFE)の熱膨張係数の差異によって生じたと考えられる P(VDF/TrFE)膜たわみが観察された。自立膜素子においては、P(VDF/TrFE)膜がたわみ、膜にはたらく張力が減少し、環境振動の影響を受けやすくなったと考察した。

(4.9) S/N 特性

本研究ではセンサの性能指数として用いられる比検出能 D^* をによる S/N 比の評価を行った。 D^* は、上述の電圧感度と雑音電圧密度の値を用いて算出した。透明赤外線センサ素子の D^* は、 $f < 0.8\text{Hz}$ の低周波数域において基板上素子にやや劣る値を示した。一方、 $f \geq 0.8\text{Hz}$ の周波数域においては基板上素子に比べ大幅な向上がみられた。 $f \geq 0.8\text{Hz}$ においては自立膜を用いることによる雑音電圧の増加よりも電圧感度向上の影響が大きいことが示された。検知対象を人体の動きと考えた場合、1~10Hz 程度での高い性能が求められるため、本結果は人感センサへの応用に適するといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Masahiro Morimoto, Yuichi Tsujiura, Yasuko Koshiba, Isaku Kanno, Kenji Ishida, Vibration Energy Harvester with Piezoelectric Properties using Polyurea Thin Films, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 査読有, in press, 2017.

- ② Tadao Kajihara, Yoshikazu Ueno, Yuichi Tsujiura, Yasuko Koshiba, Masahiro Morimoto, Isaku Kanno, Kenji Ishida, Piezoelectric vibration energy harvesters with stretched and multistacked organic ferroelectric films, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, pp. 04CL04-1-4, 2017, DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.04CL04>.
- ③ Miki Fukagawa, Yasuko Koshiba, Masahiro Morimoto, Kenji Ishida, Ferroelectric and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) gels, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 56, pp. 04CL03-1-5, 2017) DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.04CL03>.
- ④ 小柴康子, 森本勝大, 石田謙司, 光導電体/有機強誘電体積層膜の光分極スイッチング, 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会第 130 回 B 部会(インテリジェント有機材料)研究会資料, 査読無, pp.19-26, 2016.
- ⑤ 石田謙司, 焦電型有機人感センサ —透明型ウェアラブルセンサへの応用—, 電気学会誌, 査読無, Vol. 136, No.2, pp.90-93, 2016.
- ⑥ Takaaki Inoue, Akimitsu Mori, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, In-plane polarization switching of highly crystalline vinylidene fluoride oligomer thin film, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 8, pp. 101501-1-3, 2015, DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.111601>.
- ⑦ Masahiro Morimoto, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Kenji Ishida, Thermal stability of piezoelectric properties and infrared sensor performance of spin-coated polyurea thin films, 査読有, Applied Physics Express, Vol. 8, pp. 101501-1-3, 2015, DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.8.101501>.

[学会発表] (計 15 件)

- ① 森本勝大, 小村将大, 小柴康子, 福島達也, 石田謙司, 有機圧電薄膜を用いた多軸計測素子作製とモーションセンシング, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017. 3. 16, パシフィコ横浜 (神奈川県)
- ② Miki Fukagawa, Masahiro Morimoto, Yasuko Koshiba, Kenji Ishida, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of P(VDF-TrFE) Gels, 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2016.9.28, つくば国際会議場 (茨城県)
- ③ 永吉口治, 小柴康子, 森本勝大, 石田謙司, 有機/無機多層構造を用いた焦電型赤外線センサの光吸収特性とセンサ特性評価, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016.9.14, 朱鷺メッセ (新潟県)
- ④ Kenji Ishida, Yasuko Koshiba, Masahiro Morimoto, Organic Pyroelectric Sencer Array

- for Human Motion Detection, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016, 2016.9.6, アクロス福岡 (福岡県) .
- ⑤ Naoki Imaizumi, Yasuko Koshiba, Masahiro Morimoto, Kenji Ishida, Pyroelectric Properties of Crystalline Urea Thin Films Grown in a Closed Space, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016, 2016.9.5, アクロス福岡 (福岡県) .
- ⑥ 石田謙司, 有機強誘電体薄膜の圧電特性, 圧電 MEMS 研究会 第 10 回研究会, 2016.6.20, 神戸大学 (兵庫県) .
- ⑦ 永吉竜治, 小柴康子, 森本勝大, 石田謙司, 有機強誘電体/金属多層構造による光吸収波長制御と人感センサ特性向上, 第5回 JACI/GSC シンポジウム, 2016.6.3, ANA クラウンプラザホテル神戸 (兵庫県) .
- ⑧ 酢谷陽平, 小谷哲浩, 金村崇, 小柴康子, 森本勝大, 石田謙司, 電界印加成膜した有機強誘電体薄膜の巨大焦電応答特性, 第5回 JACI/GSC シンポジウム, 2016.6.3, ANA クラウンプラザホテル神戸 (兵庫県) .
- ⑨ 永吉竜治, 森本勝大, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 多層膜構造を用いた焦電型有機赤外線センサの高感度化, 第65回高分子学会年次大会, 2016.5.27, 神戸国際会議場・神戸国際展示場 (兵庫県) .
- ⑩ 石田謙司, 焦電・圧電性分子薄膜のナノ構造制御と有機センサ開発, 第65回高分子学会年次大会, 2016.5.25, 神戸国際会議場・神戸国際展示場 (兵庫県) .
- ⑪ 川本 遼, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 有機強誘電体自立膜を用いた透明焦電型赤外線センサの作製と評価, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2017.3.19, 東工大大岡山キャンパス (東京都) .
- ⑫ 石田謙司, 有機高分子材料による焦電・圧電薄膜の創成, 15-6 ポリマーフロンティア 薄膜における高分子表面・界面材料の設計と機能物性 - 薄膜の基礎物性から機能・応用まで -, 2017. 3. 10, 東工大蔵前会館 (東京都)
- ⑬ Kenji Ishida, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Organic Pyroelectric Thin Film Sensor for Human Motion Detection, International Workshop on Membrane in Kobe (iWMK) 2015, 2017.11.20, 神戸大学 (兵庫県) .
- ⑭ 川本遼, 小谷哲浩, 金森崇, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 極薄フィルム基板を用いた有機焦電センサの高感度化第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.15, 名古屋国際会議場 (愛知県) .
- ⑮ 石田謙司, 有機極性分子膜を用いた有機センサ開発, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.14, 名古屋国際会議場 (愛知県) .

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 森本勝大, 石田謙司, ウェアラブルデバイスの小型、薄型化と伸縮、柔軟性の向上技術, 第10節 フィルム状赤外線センサの開発とその応用, 技術情報協会, 2015, pp. 474-482

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-cx1/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 謙司 (ISHIDA, Kenji)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20303860

(2) 研究分担者

三崎 雅裕 (MISAKI Masahiro)

神戸大学・先端融合研究環・助教

研究者番号：00462862

(3) 研究分担者

小柴 康子 (KOSHIBA Yasuko)

神戸大学・大学院工学研究科・助手

研究者番号：70243326